



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 23 DEC 2003

WIPO

PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

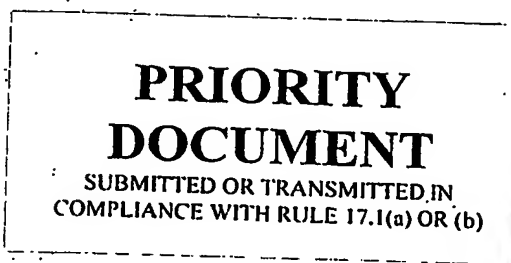
Invenzione Industriale

N.

MI2002 A 002072



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*



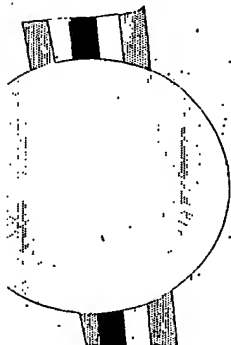
Roma, li 28 NOV. 2003

BEST AVAILABLE COPY

Per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione LAFABRICA S.R.L.
Residenza CASALECCHIO DI RENO BO codice 2
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome COPPO Alessandro e altri cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.
via BORGONUOVO n. 1 città MILANO cap 20121 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd) _____ gruppo/sottogruppo _____

METODO PER LA DECORAZIONE DI UN SUBSTRATO CERAMICO POROSO ED IN PARTICOLARE DEL
GRES PORCELLANATO LEVIGATO

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) MAZZANTI RAFFAELLO 3) _____
2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) _____
2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 34 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) 1 PROV n. tav. 1 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) 1 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE
Data _____ N° Protocollo _____
confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro DUECENTONOVANTUNO/80

obbligatorio

COMPILATO IL 01/10/2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) T. MANFARTI (firma per sé e per gli altri)CONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A002072

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEdel mese di OTTOBRE

Il(I) richiedente(i) sopra indicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda per depositare

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 0020

REG. A

DATA DI DEPOSITO

24/10/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

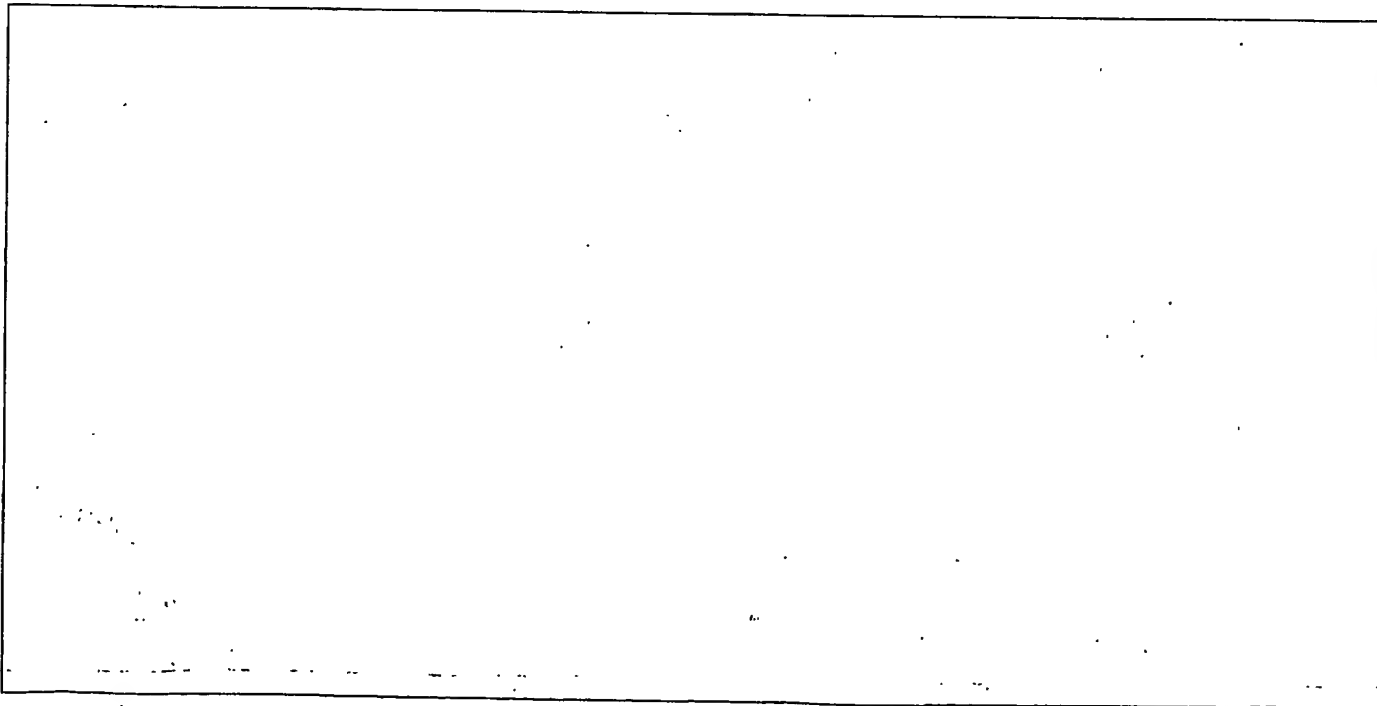
"Metodo per la decorazione di un substrato ceramico poroso ed in particolare del gres porcellanato levigato".

L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per la decorazione di materiali ceramici porosi ed in particolare del gres porcellanato levigato comprendente l'applicazione di un pigmento o colorante opportunamente veicolato su un substrato ceramico in maniera da far penetrare detto pigmento o colorante nei pori superficiali del substrato ceramico, un'opzionale asciugatura del substrato colorato e la successiva applicazione di una resina o composizione termoindurente in maniera da fissare la decorazione apportata al substrato ceramico. Vantaggiosamente la resina termoindurente è costituita da una composizione fotoreticolante.



M. DISEGNO



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: LAFABRICA S.r.l.

di nazionalità: italiana

con sede in: CASALECCHIO DI RENO

MI 2002A 002072

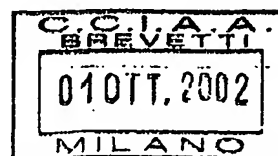
La presente invenzione si riferisce ad un metodo per la decorazione di materiali ceramici porosi ed in particolare del gres porcellanato levigato.

In particolare, la presente invenzione concerne un metodo per realizzare una decorazione ad elevato contenuto estetico di materiali ceramici dotati di porosità superficiali.

I materiali ceramici da rivestimento o pavimentazione sono attualmente decorati con svariate tecniche per ottenere materiali di pregio estetico.

Notoriamente la decorazione avviene su supporti essiccati o biscottati che normalmente prevedono una cottura finale.

In particolare è noto che nel caso del gres porcellanato, un materiale molto diffuso per le sue caratteristiche meccaniche ed estetiche, sono utilizzate diverse tipologie decorative quali quelle riportate nella monografia "Gres Fine Porcellanato" pubblicato da SACMI e nella monografia "Gres porcellanato - tecnologia, produzione, mercato) pubblicato da gruppo



editoriale Faenza editrice. Notoriamente la decorazione a fuoco tradizionale è in grado di produrre materiali con buone proprietà estetiche, soddisfacendo in tal modo alle esigenze di mercato.

Si è però riscontrato che la decorazione a fuoco è una tecnologia poco flessibile che non consente la produzione di piccoli lotti e che si avvale solo dell'utilizzo di pigmenti inorganici che limitano considerevolmente la gamma di colori ottenibili.

Attualmente nel caso si voglia ottenere una decorazione personalizzata, si deve far ricorso al cosiddetto terzo fuoco che consiste in una decorazione sul materiale già cotto.

Si è però osservato che benché questa tecnica consente la produzione di piccoli lotti anche con maggiori gamme cromatiche, i decori realizzati sono meno resistenti rispetto alle decorazioni effettuate in linea.

Inoltre, la decorazione del terzo fuoco presenta il limite di poter essere effettuata quasi esclusivamente su materiali da rivestimento, mentre i materiali da pavimentazione sono decorati in linea prima della cottura.

Attualmente le esigenze di mercato sono sempre più rivolte verso materiali personalizzabili con un

elevato contenuto estetico. In particolare, nei casi dell'edilizia commerciale la possibilità di ottenere effetti particolari supera la necessità di materiali a lunghissima durata.

Queste esigenze rendono quindi necessario poter disporre di una nuova tecnologia che sia idonea alla decorazione di materiali ceramici di rivestimento o pavimentazione.

Uno degli scopi precipui della presente invenzione consiste quindi nel fornire un metodo per la decorazione di materiali ceramici porosi ed in particolare del gres porcellanato levigato che sia di semplice realizzazione e che comporti bassi costi di realizzazione.

Un ulteriore scopo della presente invenzione consiste nel fornire un metodo per la decorazione di materiali ceramici che consenta la produzione di piccoli lotti con un'ampia gamma di variazioni cromatiche.

Un altro scopo della presente invenzione consiste nella realizzazione di un materiale ceramico decorato che non sia facilmente aggredibile da agenti esterni e che consenta un'efficace e rapida rimozione della sporcizia e delle macchie dalla sua superficie.

La presente invenzione origina dal trovato che i pori superficiali di materiali ceramici e del gres porcellanato levigato in particolare, si prestano a fissare i coloranti o pigmenti colorati, quando opportunamente applicati.

In accordo ad un primo aspetto della presente invenzione viene quindi fornito un metodo per la decorazione di un substrato ceramico poroso, in particolare gres porcellanato, comprendente:

- 1) l'applicazione di un colorante o di un pigmento su almeno una porzione di un substrato ceramico provvisto di microporosità superficiali, in maniera da fare penetrare detto colorante o pigmento nei pori di detto substrato ceramico,
- 2) l'applicazione di una resina termoindurente su detta porzione di substrato ceramico colorato, in maniera da far penetrare detta composizione nei pori colorati o pigmentati di detto substrato ceramico,
- 3) la polimerizzazione di detta resina termoindurente per fissare il colorante o pigmento applicato sul substrato trattato.

Convenientemente la fase di applicazione 2) del metodo dell'invenzione viene realizzato quando il substrato ceramico trattato in accordo alla fase 1) è asciutto. Ad esempio è possibile asciugare il sub-



strato ceramico dopo l'applicazione del colorante o del pigmento e/o sottoporlo a fissaggio.

Il pigmento o colorante utilizzati nell'ambito dell'invenzione sono preferibilmente di tipo organico. In particolare è preferito l'uso di pigmenti poiché la loro stabilità alla luce è considerevolmente superiore.

In accordo ad una forma di realizzazione dell'invenzione il pigmento o colorante è associato ad un idoneo veicolo che quando viene applicato sulla superficie del substrato ceramico ne assicura la penetrazione all'interno della porosità superficiale dello stesso.

L'applicazione di uno o più pigmenti/coloranti secondo la presente invenzione consente di ottenere un'ampia gamma di colore con conseguenti notevoli proprietà estetiche del manufatto ceramico.

Secondo una forma di realizzazione dell'invenzione viene previsto l'uso di inchiostro che può contenere un qualsiasi tipo di colorante idoneo a conferire il colore desiderato. Tipicamente il veicolo dell'inchiostro può essere a base acquosa, a solvente o di resine organiche e loro miscele.

Convenientemente l'applicazione dell'inchiostro e la successiva applicazione del prepolimero può es-

sere ripetuta in diverse sequenze al fine di ricreare particolari effetti decorativi.

Convenientemente, il pigmento può essere utilizzato in forma di preparazione come ad esempio, paste, dispersioni, etc. Tipicamente, le dispersioni possono contenere un disperdente chiamato stabilizzante che può essere ad esempio un poliestere, un poliuretano, tipicamente incorporati tra il 2,5% e il 100% in peso del pigmento.

La formulazione colorante è opportunamente scelta per consentire una rapida penetrazione nei pori del materiale ceramico da trattare e la successiva facile evaporazione del veicolo, lasciando in tal modo nel poro il solo pigmento/colorante. Tipicamente il veicolo utilizzato può essere a base acquosa, a solvente oppure costituito da una resina organica. Tipicamente, il pigmento/colorante può essere in soluzione, dispersione o emulsionato nel veicolo. Può essere inoltre presente in forma colloidale o in forma complessa.

In accordo ad una forma di realizzazione dell'invenzione la composizione colorante può contenere additivi che facilitano la dispersione del pigmento, la stabilità delle formulazioni, la bagnabilità del substrato.

L'applicazione della formulazione contenente il pigmento/colorante può essere realizzata tipicamente ricorrendo a tecniche utilizzate nelle arti grafiche come ad esempio la stampa di tipo offset, flessografia, serigrafia, rotocalco, digitale o anche decorazioni a mano con tecniche tradizionali (pennello, tampone, aerografo).

Tra le tecniche citate in particolare il digitale consente di ottenere immagini personalizzate e allo stesso tempo un'elevata flessibilità di produzione. Con questa tecnologia possono così essere realizzate immagini di vario tipo, come ad esempio riproduzioni di immagini oppure riproduzione di pietre naturali.

Si è riscontrato che l'elevata flessibilità formulativa di pigmenti/coloranti organici consente di ottenere un'ampia gamma di colori con svariate tonalità. Le diverse tonalità consentono di ottenere effetti di profondità sul materiale stesso e di conseguenza possono essere riprodotti effetti che imitano le pietre naturali e immagini complesse.

Nell'ambito della presente invenzione è possibile utilizzare una grande varietà di coloranti e pigmenti in combinazione o da soli. Il pigmenti possono essere di vari colori, ad esempio nero, ciano, magen-

ta, blu, verde, marrone, bianco e miscele degli stessi.

Tra i pigmenti organici utilizzabili nell'ambito dell'invenzione sono compresi, ad esempio, Cinquasia, Cromophtal, Irgazin, Irgalite (Ciba Specialty Chemicals), tra le dispersioni acquose di pigmenti Microsol, Unisperse (Ciba Specialty Chemicals), tra i pigmenti in preparati, concentrati, dispersioni, Irgalite, Unisperse, Microlith, Filofin, Micranyl (Ciba Specialty Chemicals).

Tra i pigmenti inorganici sono compresi, ad esempio, Hornatherm, Hornachrome, Horna, Irgacolor (Ciba Specialty Chemicals), ossido di titanio.

Tra i coloranti utilizzabili sono compresi, per esempio, coloranti speciali Orasol, Oracet, Filamid, Filester (Ciba Specialty Chemicals). Possono inoltre essere utilizzati coloranti naturali, quali caffè, antociani etc.

Ad esempio una selezione di pigmenti utilizzabili nel contesto dell'invenzione è elencata nella pubblicazione "Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Application", seconda edizione, W. Herbst, K. Hunger; VCH 1997.

Oltre ai sopradetti pigmenti, possono essere vantaggiosamente utilizzando pigmenti con particolare



effetto cromatico, quali pigmenti metallici (ad esempio commercializzati da Engelhard, Heraeus, Eckart, Silberline); micalizzati; perlescenti ad esempio IRIODINE (Merck), Mearlin (Engelhard), Prestige and Phoenix (Eckart); multi color, ad esempio Xirallie (Merck), ChromaFlair (Flex), Variocrom (BASF); cristalli liquidi Helicone (Wacker); termocromici; etc.

In accordo ad una forma di realizzazione dell'invenzione detto pigmento viene applicato in forma di dispersione in un opportuno liquido quale acqua od un solvente organico.

Con il metodo secondo l'invenzione è possibile decorare materiali o substrati per la pavimentazione ed il rivestimento di varia natura ed origine, quali le ceramiche, gli agglomerati cementizi e resinosi, il cotto e pietre naturali quali il granito ed il marmo.

Risultati particolarmente apprezzabili si ottengono trattando substrati ceramici porosi come il grès porcellanato levigato.

In accordo ad una forma di realizzazione preferita dell'invenzione detta resina termoindurente è una resina o una composizione fotoreticolabile.

Con il termine di resina o composizione fotoreticolabile si designa una resina o miscele di sostan-

ze che reticolano dopo esposizione ad una sorgente luminosa.

La composizione fotoreticolabile può essere applicata sul materiale da trattare, avvalendosi di una o più delle seguenti tecnologie di applicazione: a rullo, a velo, a spruzzo, a spatola, a disco oppure mediante pennello o tecnologia sottovuoto.

In accordo ad una forma di realizzazione dell'invenzione viene applicato un quantitativo di composizione fotoreticolabile compreso tra 0,1 e 25 g/m² sul materiale da trattare, il più uniformemente possibile lungo tutta l'area superficiale.

In particolare, nel caso di trattamento del gres porcellanato levigato è preferibile applicare un quantitativo di composizione fotoreticolabile compreso tra 0,5 e 10 g/m² mentre quando si trattano materiali ceramici porosi, come cotto e pietre naturali, è preferibile applicare un quantitativo di composizione fotoreticolabile compreso tra 1 e 15 g/m².

In questa maniera si realizza un singolo strato di rivestimento che copre la superficie e le porosità del substrato per pavimentazione o per rivestimento trattato.

Infatti, la composizione fotoreticolabile dell'invenzione comprende almeno un componente reat-

tivo, vantaggiosamente un monomero o un oligomero o loro miscele, che a seguito della reazione di fotoreticolazione indurisce aggrappandosi saldamente al substrato su cui è applicato, sigillando le porosità e impartendo così le ricercate caratteristiche anti-macchia ed anti sporcizia.

Con il termine di reazione di fotoreticolazione si intende la reticolazione e l'indurimento del componente reattivo, ottenuto a seguito di esposizione ad una radiazione avente preferibilmente una lunghezza d'onda compresa 100 e 780 nm, più preferibilmente tra 250 e 460 nm. In particolare, l'esposizione ai raggi uv è particolarmente idonea per raggiungere, in un breve lasso di tempo e con bassi costi, un elevato grado di reticolazione dei componenti reattivi contenuti nella composizione fotoreticolabile.

I prepolimeri utilizzabili nell'ambito dell'invenzione possono essere suddivisi in due principali categorie quella dei sistemi radicalici e quella dei sistemi cationici.

I composti appartenenti ai sistemi radicalici contengono almeno un gruppo etilenico insaturo. I composti aventi gruppi etilenici insaturi possono essere oligomeri o monomeri. Gli oligomeri sono composti contenenti due o più gruppi etilenici insaturi e

sono responsabili in maggior parte delle proprietà chimico-fisiche del prodotto reticolato, come ad esempio resistenza all'abrasione, curabilità, adesione, etc.

I monomeri sono classificati in monomeri monofunzionali, contenenti un gruppo insaturo e monomeri polifunzionali contenenti due o più gruppi insaturi.

Nella descrizione della presente invenzione il termine (met)acrilato indica sia acrilati che metacrilati.

Esempi specifici di oligomeri aventi gruppi etilenici insaturi, utilizzabili nella presente invenzione includono resine poliestere insature (UPES) (ad esempio Roskydal 300, 502, 700, BAYER; Alpolith 303 Hoechst; Distitron VE100, 417, 191, LONZA); resine epossidi (met)acrilate (ad esempio Ebecryl 600, 3200, 3500, UCB Chemicals; CRAYNOR CN104, CN116, CN154, CN132, CN133, ATOFINA); resine uretaniche (met)acrilate (ad esempio, Ebecryl 230, 270, 1290, 5129, UCB Chemicals; CRAYNOR CN965, CN966, CN963, CN975, ATOFINA); resine poliestere (met)acrilate (ad esempio Ebecryl 80, 81, 83, 84, UCB Chemicals); resine poliestere (met)acrilate amino modificate; resine polietere (met)acrilate (ad esempio CRAYNOR CN501, CN502, CN551, CN552, ATOFINA); resine acriliche



(met)acrilate (ad esempio Ebecryl 745, 767, UCB Chemicals); resine polibutadiene (met)acrilate (ad esempio CRAYNOR 301, 303, ATOFINA); resine silicon (met)acrilate, etc..

La composizione fotoreticolabile contiene vantaggiosamente diluenti reattivi (monomeri) che possono agire sia come diluenti per il controllo della viscosità della composizione, sia come reagenti che intervengono nella reazione di fotoreticolazione, migliorandone applicabilità, la penetrabilità all'interno dei pori, etc.

Tra i diluenti monofunzionali utilizzabili nell'ambito dell'invenzione sono compresi:

a) Monomeri monofunzionali, preferibilmente scelti tra:

- Vinilici, ad esempio stirene;
- (met)acrilati, ad esempio Ebecryl 110, 112, 114, UCB Chemicals; SR335, SR395, SR489, SR256, SR504, SR285, SR339, SR506, ATOFINA; IBOA, ODA-N, oppure

b) Monomeri polifunzionali, preferibilmente scelti tra bifunzionali, (ad esempio Ebecryl 150, UCB Chemicals; SR238, SR268, SR272, SR306, SR508, SR259, SR344, SR610, SR9003, SR349, SR602, ATOFINA; DPGDA, HDDA, TPGDA) e altri (ad esempio Ebecryl 40, 140, 160, UCB Chemicals, SR295, SR351, SR444, SR355,

SR399, SR415, SR454, SR492, SR9020, SR9021, ATOFINA; DPHPA, OTA, TMPTA).

Tra i prepolimeri utilizzabili, appartenenti al gruppo dei sistemi cationici sono ricompresi i monomeri ed oligomeri epossidici (ad esempio CYRACURE UVR6105, UVR6110, UVR6128, UVR6000, UVR6100, UVR6216, UNION CARBIDE, limonene dioxide, linseed oil epoxide-LOE); polioli (ad esempio TONE series 200, 300, UNION CARBIDE); spossi-siliconi (ad esempio UV 9600 series, GE Bayer Silicones); vinil-eteri (ad esempio RAPICURE, ISP Chemicals); glicoli (ad esempio PEG a diverso peso molecolare). Un elenco esaustivo delle resine epossidiche commerciali si possono trovare nel testo "Hebook of Epoxy Resins" by Lee e Neville, McGraw Hill Book Company, New York (1967).

La composizione fotoreticolabile oggetto della presente invenzione può essere una miscela ibrida contenente sia sistemi radicalici che cationici.

Le formulazioni contenenti le resine sopra elencate, possono essere inoltre classificate in base alla seguente classificazione:

- a solvente
- 100% fotoreticolabile (preferito)
- a base acquosa (dispersione o emulsione)

Vantaggiosamente, la formulazione è al 100% fotoreticolabile, ma può anche contenere un solvente. In questo caso, il solvente può essere scelto tra quelli normalmente utilizzati nelle vernici a solvente e ad esempio sono inclusi idrocarburi aromatici come toluene e xilene; alcoli come etanolo, 2-propanolo e 1-butanolo; chetoni come metil-etil-chetone e metil-isobutil-chetone; eteri come ad esempio dietilenglicole, dimetiletere e trietilenglicole; esteri come ad esempio acetato di etile e acetato di butile e monoeteri del glicole etilenico come metil cellosolve e etil cellosolve. Questi solventi possono essere utilizzati singolarmente o in combinazione di due o più. Il solvente organico può essere utilizzato per ridurre la viscosità e migliorare l'applicazione. La composizione fotoreticolabile dell'invenzione può essere anche sottoforma di dispersione emulsione in acqua o acqua /solvente.

Vantaggiosamente, nella formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione sono ulteriormente presenti uno o più fotoiniziatori, co-iniziatori, agenti sinergici.

A titolo di esempio tra i fotoiniziatori sono utilizzabili alfa-idrossichetoni, ad esempio IRGACURE 184, 2959, DAROCUR 1173 (Ciba Speciality Chemicals),

ESACURE KIP 150 (LAMBERTI SPA); alfa-amminochetoni, ad esempio IRGACURE 907, 369 (Ciba Speciality Chemicals), ESACURE 1001 (Lamberti SPA); acilfosfinossidi ad esempio IRGACURE 819, 1800, 1850, 1700 (Ciba Speciality Chemicals), LUCIRIN TPO, TPO-L (BASF); tio-xantoni, ad esempio SPEEDCURE ITX, DETX, CPTX (LAMBSON); benzofenoni ad esempio ESACURE TZT, TZM (LAMBERTI SPA); benzofenone; benzofenoni sostituiti; ossimesteri; antraceni; benzil-dimetil-chetali, ad esempio IRGACURE 651 (Ciba Speciality Chemicals), ESACURE KB1 (LAMBERTI SPA); fenil-gliossalati, ad esempio DAROCUR MBF (Ciba Specialty Chemicals); ammine sinergiche, ad esempio 4-dimetilamino benzoato, ammine terziarie.

I fotoiniziatori cationici comprendono tutte le sostanze che irraggiate con radiazione attinica liberano acidi bi Brønsted o Lewis. Fotoiniziatori cationici utilizzabili nell'invenzione comprendono: sali di arilsolfonio, specialmente sali di triarilsolfonio, come ad esempio CYRACURE 6976, 6992 (UNION CARBIDE); Sp-55, 150, 170 (ASAHI DENKA); sali di ariliodonio, come ad esempio IRGACURE 250 (Ciba Specialty Chemicals), CD 1012 (ATOFINA) e metalloceni, ad esempio IRGACURE 261 (Ciba Specialty Chemicals).



La formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione può vantaggiosamente contenere cariche e riempitivi con lo scopo di incrementare la resistenza all'abrasione e l'adesione al substrato. Specifici esempi includono riempitivi/cariche inorganiche come ad esempio carbonato di calcio, alluminio idrossido, calcio solfato, bario solfato, talco, alumina, ossido di silicio, polvere di vetro, polvere ceramiche, etc. e riempitivi/cariche organiche, come ad esempio Teflon, resine poliestere, resine poliuretaniche, resine polivinilacetali, resine polivinilbutirriche, resine poliestere sature, poliolefine clorurate; gomme, come ad esempio gomma butadiene, gomma stirene-butadiene, gommanitrile, gomma acrilica; vari tipi di resine termoplastiche come ad esempio polistirene, poliolefine, polidiolefine, poliuretani, poliesteri, omopolimeri e copolimeri di alchil esteri dell'acido (met)acrilico come ad esempio polietil (met)acrilato e polibutil (met)acrilato.

I composti elencati precedentemente, possono essere vantaggiosamente utilizzati in forma di nanoparticelle.

La formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione può vantaggiosamente contenere

inibitori termici di polimerizzazione con lo scopo di prevenire la polimerizzazione durante lo stoccaggio.

Esempi specifici di inibitori termici di polimerizzazione comprendono p-metossifenolo, idrochinone, catecoli alchil sostituiti, catecolo, ter-butil catecolo e fenossitiazine.

La formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione può vantaggiosamente contenere perossidi organici come iniziatori termici di polimerizzazione con lo scopo di accelerare la fotoreticolazione e consentire la reticolazione dove la luce non può penetrare. Esempi specifici di perossidi organici comprendono benzoyl perossido, dicumil perossido, di-ter-butil perossido, ter-butil perossibenzoato, ter-butil perossi-2-etilesanoato, ter-butil perossilaurato, ter-butil idroperossido, dicumil idroperossido, 3,3,5-trimetilesanoil perossido, diisopropil perossidicarbonato. Con lo scopo di accelerare la reticolazione si può utilizzare un sale di cobalto come ad esempio cobalto naftenato, cobalto ottilato o composti amminici come ad esempio dimetilnilina, i quali possono essere usati in combinazione con i perossidi organici.

La formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione può vantaggiosamente contenere

additivi normalmente usati in vernici e inchiostri, per migliorarne l'applicazione, e le proprietà chimico-fisiche della formulazione prima e dopo la fotoreticolazione. Esempi specifici di tali additivi comprendono promotori di adesione ad esempio CN 704, 736, 9050, 9051 (ATOFINA); bagnanti, modificatori di tensione superficiale, ad esempio Silwet, Silquest, CoatOSil (WITCO); BYK 3500/3519/3530/3570/310/306/307/333/341/344/P104/104S/105/220S, Lactimon (BYK Chemie); battericidi, ad esempio IRGASAN (Ciba Specialty Chemicals); monomeri fluorurati, ad esempio 1H,1H,2H,2H-epta-fluorodecil-acrilato, 2 (perfluorobutil)-etilacrilato, 2-(perfluorodecil)-etil-acrilato (DAIKIN), ZONYL (Dupont), resistenza all'abrasione, ad esempio BYK 306, 307, 310, 333, 341 (BYK Chemie); ceeggianti ottici, ad esempio UVITEX OB, NFW (Ciba Specialty Chemicals). disperdenti; modificatori di viscosità; antischiuma.

La formulazione delle composizioni fotoreticolabili dell'invenzione può inoltre vantaggiosamente contenere antiossidanti, fotostabilizzanti e assorbitori di UV con lo scopo di prevenire la fotodegradazione della resina reticolata all'interno delle porosità del substrato. Esempi di antiossidanti comprendono fenoli stericamente impediti come 2,4,6-tri-

tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinammide, octadecyl-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylphosphonate-diethyl ester, isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, tris(3,5-di-tert-butyl,4,hydroxybenzyl)isocyanurate; fosfiti, come ad esempio triphenylphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, tris(nonylphenyl) phosphite, dipheninylisodecylphosphite, phenyldiisodecylphosphite, cyclic neopentane-tetrayl bis(octadecylphosphite), 2,2-methylene bis (4,6-di-tert-butylphenol)octylphosphite; tioeteri, come ad esempio 3,3'-thiodipropionate, dimyristyl 3,3'-thiodipropionate e pentaerythryl tetrakis(3-laurylthiopropionate). Esempi di fotostabilizzanti comprendono ammine stericamente impedita, come ad esempio bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butylmalonate e 4-benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine. Esempi di assorbitori UV comprendono benzotriazoli, come ad esempio 2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)benzotriazolo, 2-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)



benzotriazole, 2-(3,5-di-tert-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazole; benzoati, come ad esempio 2,4-di-tert-butyl-phenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoate; salicilati, come ad esempio p-tert-buthylphenylsalicylate e p-octylphenylsalicylate; benzofenoni, come ad esempio ethyl-2-cyano-3,3'-diphenyl acrilate e 2 ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenyl acrilate, e complessi metallici, come ad esempio nickel bis(octylphenyl)sulfide e nickel dibutylthiocarbamate.

Una forma di realizzazione del metodo dell'invenzione prevede l'applicazione della composizione fotoreticolabile sulla superficie del substrato ceramico colorato ed il successivo irraggiamento mediante un'opportuna sorgente luminosa compresa tra 100 e 780 nm la quale provoca la reticolazione e quindi l'indurimento della formulazione. Lo strato polimerico superficiale indurito viene quindi asportato con abrasivi e quindi, il materiale trattato viene trasferito ad una fase successiva di lavorazione.

In accordo ad una forma di realizzazione preferita del metodo dell'invenzione si applica inizialmente la composizione fotoreticolabile sul substrato ceramico decorato/colorato ad esempio mediante rullo

gommato, assicurandone la penetrazione nelle porosità superficiali e quindi si asporta la quantità in eccesso superficiale applicata ad esempio mediante rullo gommato, trasferendo al riciclo il prodotto non reticolato. La composizione fotoreticolabile applicata viene quindi sottoposta ad irraggiamento con radiazione tra 100 e 780 nm idoneo a far reticolare la composizione fotoreticolabile. Successivamente all'indurimento del polimero di detta composizione il materiale trattato viene passato ad eventuali ulteriori fasi di lavorazione o di rifinitura.

In accordo ad un'ulteriore forma di realizzazione dell'invenzione la composizione reticolante viene applicata su substrato ceramico e sottoposta ad irraggiamento mediante un'opportuna sorgente luminosa compresa tra 100 e 780 nm sino a reticolazione ed indurimento. A seguito del processo di reticolazione si forma uno strato polimerico superficiale colorato o decorato che viene lasciato inalterato o, eventualmente, rimosso al momento della posa del materiale.

L'utilizzo della tecnologia di fotoreticolazione nell'ambito della realizzazione del metodo dell'invenzione consente un'efficace reticolazione della formulazione applicata con conseguente sigilla-

tura delle porosità superficiali colorate del substrato ceramico trattato.

I seguenti esempi vengono forniti a solo scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione, quale risulta definito dalle accluse rivendicazioni.

Esempio 1

Formulazione pigmentata:

Microlith Blue 4G-WA	25 g
Acqua	65 g
Isobutanolo	8 g
Dmea	2 g

Let down

Formulazione pigmentata:	40 g
Acqua	65 g
Mowiol 23-88	1 g

Esempio 2

Formulazione pigmentata

Microlith Scarlet R-A	16 g
1-metossi-2-propanolo	40 g
Isopropanolo	20 g
Etanolo	18 g
Butilacetato	4 g

Nitrocellulosa A400 2 g

Esempio 3

Formulazione colorante

Orasol Red BL 2 g

1-metossi-2-propanolo 38 g

Isopropanolo 20 g

Etanolo 10 g

Butilacetato 28 g

Nitrocellulosa A400 2 g

Esempio 4

Formulazione colorante

Orasol Red BL 2 g

1-metossi-2-propanolo 38 g

Isopropanolo 20 g

Etanolo 10 g

Butilacetato 28 g

Nitrocellulosa A400 2 g

Esempio 5

Formulazione colorante

Irgasperse Red G-U 3 g

1-metossi-2-propanolo 40 g

Isopropanolo 17 g



Etanolo 40 g

Esempio 6

Formulazione fotoreticolabile:

CN 501	60 g
TPGDA	20 g
CN 104D80	12 g
IRGACURE 184	2 g
IRGACURE 819	0.5g
TINUVIN 292	1 g
TINUVIN 400	1.5g
Additivi	3 g

Esempio 7

Procedimento

Le formulazioni citate negli esempi 1-6 sono state applicate mediante tampone su un substrato di gres porcellanato levigato chiaro, lavato con una soluzione acida (10% acido sulfammico in acqua) per eliminare eventuali residui di levigatura nelle porosità materiale.

La formulazione pigmentata/colorata è stata assorbita completamente dal materiale. Dopo aver asciugato la superficie con aria calda e successivamente lavata con alcol per eliminare l'eccesso colorante

superficiale, è stata applicata la formulazione fotoreticolabile dell'esempio 6 è stata gocciolata sul substrato e applicate mediante una racla in gomma in modo da spingere il prodotto nelle porosità aperte del materiale. Successivamente lo strato superficiale in eccesso è stato rimosso con della carta morbida. L'aspetto visivo del substrato prima della fotoreticolazione non presentava sensibili differenze rispetto al materiale non trattato.

La fotoreticolazione è stata effettuata utilizzando un'unità UV a nastro da laboratorio con le seguenti caratteristiche:

- lampada a media pressione (Hg);
- potenza applicata: 120 W/cm;
- velocità del nastro: 10 m/min.

Il materiale decorato in questo modo presenta un'ottima resa cromatica con caratteristiche antimacchia.

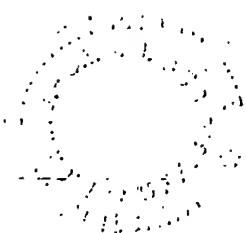
Esposizione al sole

Dopo 3 mesi di esposizione solare, i campioni risultano mantenere il colore originario, mantenendo le caratteristiche antimacchia.

Prova di calpestio

I campioni posati in ambiente ad elevato calpestio, mostrano dopo 3 mesi la stessa colorazione, mantenendo le caratteristiche antimacchia.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la decorazione di un substrato ceramico poroso comprendente:

- 1) l'applicazione di un colorante o di un pigmento su almeno una porzione di un substrato ceramico provvisto di microporosità superficiali, in maniera da fare penetrare detto colorante o pigmento nei pori di detto substrato ceramico,
- 2) l'applicazione di una resina termoindurente su detta porzione di substrato ceramico colorato, in maniera da far penetrare detta composizione nei pori colorati o pigmentati di detto substrato ceramico,
- 3) la polimerizzazione di detta resina termoindurente per fissare il colorante o pigmento applicato sul substrato trattato.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto pigmento o colorante è associato ad un veicolo idoneo per l'applicazione su substrati ceramici.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto di comprendere l'applicazione di un pigmento o di un colorante disperso in un agente disperdente volatile.

4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, caratterizzato dal fatto che detto pigmen-



to comprende un pigmento scelto tra pigmenti e coloranti naturali, organici, inorganici, micalizzati; perlescenti, multi color, cristalli liquidi, termocromici e loro miscele.

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, caratterizzato dal fatto che detta fase di applicazione viene realizzata mediante una tecnica manuale scelta tra tampone, pennello, aerografo, o una tecnica non manuale automatizzata scelta tra flessografia, serigrafia, rotocalco, digitale, offset.

6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase intermedia di asciugatura del colorante o pigmento applicato.

7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase finale di lucidatura del substrato ceramico decorato.

8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, caratterizzato dal fatto che detta resina termoindurente è una resina o composizione fotoreticolabile con raggi ultravioletti (UV).

9. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8, caratterizzato dal fatto che detto irrag-

giamento viene realizzato per esposizione ad una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda compresa tra 100 e 780.

10. Metodo secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto irraggiamento è realizzato per esposizione a raggi UV-VIS.

11. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 8-10, caratterizzato dal fatto di comprendere l'applicazione di un quantitativo compreso tra 0,5 e 25 g/m² di detta composizione fotoreticolabile sul materiale da trattare.

12. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 8-11, caratterizzato dal fatto che detta composizione fotoreticolabile comprende un prepolimero scelto tra sistemi radicalici contenenti almeno un gruppo etilenico insaturo, sistemi cationici e loro miscele.

13. Metodo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto prepolimero è un sistema radicalico scelto dal gruppo consistente in poliesteri insaturi, epossidi (met)acrilati, uretani (met)acrilati, uretani aromatici, uretani alifatici, poliesteri (met)acrilati, polieteri (met)acrilati, (met)acrilati acrilici, polibutadieni (met)acrilati,

siliconi (met)acrilati, poliesteri ammino modificati (met)acrilati e loro miscele.

14. Metodo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto prepolimero è un sistema cationico scelto dal gruppo consistente in monomeri epossidici, oligomeri epossidici, polioli, vinil-eteri, glicoli e loro miscele.

15. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 8-14, caratterizzato dal fatto che detta composizione reticolante comprende ulteriormente uno o più diluenti reattivi e/o additivi scelti dal gruppo consistente in promotori di adesione, bagnanti, tensioattivi, stabilizzanti alla luce, battericidi, monomeri fluorurati, per resistenza all'abrasione, disperdenti, modificatori di viscosità, riempitivi, pigmenti, inibitori di polimerizzazione, perossidi organici, sali di cobalto.

16. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 8-15, caratterizzato dal fatto che detta composizione reticolante comprende almeno un fotoiniziatore.

17. Metodo secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che detto fotoiniziatore è scelto dal gruppo dei fotoiniziatori radicalici consistente in alfa-idrossichetoni, alfa-aminochetoni, acilfosfi-

nossidi, tioxantoni, benzofenoni, ossimesteri, antraceni, benzil-dimetil-chetali, eteri di benzoino; fotoiniziatori cationici: sali di iodonio, sali di arilsolfonio, metalloceni;

18. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 8-17 caratterizzato dal fatto che detta composizione fotoreticolabile è una miscela ibrida di sistemi cationici e radicalici. ammine sinergiche e loro miscele.

19. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-18, caratterizzato dal fatto che le fasi di applicazione e reticolazione per irraggiamento sono ripetute due o più volte sullo stesso substrato ceramico.

20. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-19, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase preliminare di trattamento di detto substrato ceramico con una soluzione a pH acido.

21. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-20, caratterizzato dal fatto che detto substrato ceramico poroso è scelto tra ceramiche, cotto pietre naturali porose, agglomerati cementizi ed agglomerati resinosi.



22. Metodo secondo la rivendicazione 21, caratterizzato dal fatto che dette ceramiche sono scelte tra gres porcellanato, gres porcellanato levigato, gres porcellanato smaltato e gres porcellanato smaltato levigato.

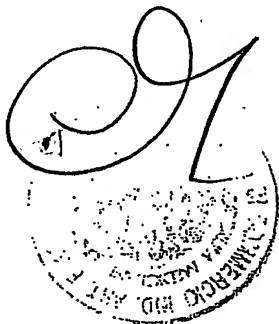
23. Metodo per la decorazione di un substrato ceramico poroso comprendente:

1) l'applicazione una composizione colorante reticolabile su almeno una porzione di un substrato ceramico provvisto di microporosità superficiali, in maniera da fare penetrare detto colorante o pigmento nei pori di detto substrato ceramico,

3) la polimerizzazione di detta composizione colorante reticolabile per fissare il colorante o pigmento applicato sul substrato trattato.

24. Metodo secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che detta composizione colorante reticolabile comprende un colorante o un pigmento ed una resina o composizione fotoreticolabile.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



(firmato)
[Handwritten signature]
(per sé o per gli altri)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.